

*На правах рукописи*

ИВАЧЕВ Александр Николаевич

**МАГНИТОРЕЗОНАНСНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕФЕКТНОЙ  
СТРУКТУРЫ МОНОКРИСТАЛЛОВ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО  
ГЕРМАНАТА СВИНЦА**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург - 2014

Работа выполнена на кафедре компьютерной физики и в лаборатории магнитного резонанса отдела оптоэлектроники и полупроводниковой техники НИИ физики и прикладной математики Института естественных наук ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель - доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник Важенин Владимир Александрович

Официальные оппоненты: Куркин Михаил Иванович, доктор физико-математических наук, профессор, ФГБУН Институт физики металлов Уральского отделения РАН, главный научный сотрудник лаборатории теоретической физики;

Молочников Леонид Самуилович, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет», профессор кафедры общей и неорганической физики

Ведущая организация – ФГБУН «Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского» Казанского научного центра РАН

Защита состоится «3» октября 2014 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.02 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: Екатеринбург, пр. Мира 19, ауд. I.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург, <http://dissovet.science.urfu.ru/news2/>

Автореферат разослан «\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2014 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Г.И. Пилипенко

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Хорошо известно, что различные примесные и собственные дефекты решетки, такие как примесные ионы замещения и внедрения, междоузельные атомы, вакансии, центры рассеивания, захвата, тушения, окраски, люминесценции и т.д., способны в значительной степени менять свойства реальных кристаллов. Данный факт лежит в основе большинства примеров их практического применения, поскольку позволяет в широком диапазоне управлять свойствами твердого тела.

Одним из наиболее удобных методов исследования дефектной структуры кристаллов является электронный парамагнитный резонанс, позволяющий определить концентрацию примесных парамагнитных ионов, а также получить исчерпывающую информацию об их валентном состоянии, координации, локальной симметрии, гибридизации электронов и наличии в ближайшем окружении других дефектов. Эта информация имеет большое практическое значение при моделировании свойств реальных кристаллов.

Данная работа посвящена исследованию методом электронного парамагнитного резонанса дефектной структуры монокристаллов германата свинца  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ , подвергнутых различному легированию и модифицированию, а также хлорида рубидия-свинца  $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5$ . Данные материалы обладают уникальными свойствами, изучение которых важно в связи с перспективой их практического применения.

Сегнетоэлектрический германат свинца – материал известный такими свойствами, как реверсивная оптическая активность и высокий пироэффект. Отдельный интерес представляет перспектива практического использования обнаруженного в нем эффекта фоторефракции. Считается, что в основе этого эффекта лежит фотоиндуцированная перезарядка матричных ионов свинца  $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{3+}$ . Несмотря на это до сих пор не было проведено комплексных исследований влияния различных дефектов и примесей в кристалле на процесс перезарядки ионов свинца под действием света. Кроме того, не был сделан однозначный вывод о локализации фотоиндуцированных центров  $\text{Pb}^{3+}$  в кристаллической решетке германата свинца, а также о механизме локальной зарядовой компенсации таких образований. Данная диссертация посвящена решению этих вопросов.

В ходе работы был подробно изучен ЭПР спектр монокристаллов  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  с примесью фтора, которые после облучения светом показали наибольшую концентрацию парамагнитных центров  $\text{Pb}^{3+}$ , а значит, потенциально максимальную дифракционную эффективность.

В ходе работы в образцах  $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{O}_{11}$  с примесью гадолиния нами был обнаружен ЭПР сигнал аномально асимметричной формы в районе переходов  $-1/2 \leftrightarrow +1/2$  центров  $\text{Gd}^{3+}-\text{Si}^-$ . Для теоретического описания указанной особенности ЭПР спектра была предложена модель кросс-релаксационного взаимодействия между переходами центров  $\text{Gd}^{3+}-\text{Si}^-$ , которая позволила удовлетворительно описать наблюдаемый сигнал. Для этого в среде программирования LabView 8.6 был разработан пакет программ позволяющих симулировать ЭПР спектр с учетом

кросс-релаксации между несколькими резонансами (от 2 до 12 переходов), состоящими из одного или нескольких спин-пакетов, и имеющими различные механизмы неоднородного уширения сигнала. Разработанное нами программное обеспечение является уникальным и может быть широко использовано в аналогичных исследованиях.

Помимо  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  нами были изучены образцы хлорида рубидия-свинца  $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5$ . Данные вещества могут использоваться в качестве активной среды для твердотельных лазеров и магистральных усилителей в оптоволоконных сетях связи. Легирование кристаллов хлорида рубидия-свинца редкоземельными ионами в значительной степени меняет их оптические свойства, что несет в себе большой практический интерес. В ходе работы нами впервые была определена позиция преимущественной локализации примесных редкоземельных ионов в таких кристаллах.

Все вышеизложенное определяет **актуальность исследований**.

**Целью работы является** исследование методом ЭПР дефектной структуры монокристаллов германата свинца, подвергнутых различному легированию и модифицированию.

Для реализации цели были сформулированы следующие **задачи**:

1. Исследовать зависимость концентрации фотоиндуцированных центров  $\text{Pb}^{3+}$  в монокристаллах германата свинца чистых, легированных Fe, Cu, Ti, Eu, Ag, Si, Cl, Br, F и с отклонениями от стехиометрического состава. Предложить модель локализации перезаряжаемых под действием света матричных ионов свинца.
2. Исследовать центры  $\text{Gd}^{3+}$ , возникающие в германате свинца при легировании его фтором. Определить при комнатной температуре параметры триклинного спинового гамильтониана, предположительно связанного с образованием димеров  $\text{Gd}^{3+}\text{-F}^-$ . Предложить модель локализации и зарядовой компенсации центров  $\text{Gd}^{3+}\text{-F}^-$  в кристаллах  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ .
3. Объяснить асимметричный ЭПР спектр в окрестности  $\text{B}\parallel\text{C}_3$  в районе сближения переходов  $-1/2 \leftrightarrow +1/2$  центров  $\text{Gd}^{3+}\text{-Si}^-$  в германате свинца. Создать программное обеспечение способное симулировать наблюдаемый сигнал.
4. На основании исследований ЭПР спектра  $\text{Gd}^{3+}$  в кристаллах  $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5$  сделать вывод о преимущественной локализации примесных редкоземельных ионов в кристаллах хлорида рубидия-свинца.

### **Объекты исследования**

Исследовались монокристаллы германата свинца чистые, легированные Fe, Cu, Ti, Eu, Ag, Si, Cl, Br, F и с отклонениями от стехиометрического состава; кристаллы  $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5$  с примесью диспрозия и гадолиния.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Определена позиция перезаряжаемых под действием света ионов Pb в германате свинца –  $\text{Pb}^{3+}$  (в обозначениях [1]). На основании измерений энергии активации распада центров  $\text{Pb}^{3+}$  был сделан вывод о нескольких типах

электронных ловушек, захватывающих электрон в процессе фотоиндуцированной перезарядки ионов свинца в кристаллах  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ .

2. Установлено, что ЭПР спектр триклинных центров  $\text{Gd}^{3+}$ , наблюдаемый во фторсодержащих кристаллах германата свинца связан с образованием димеров  $\text{Gd-F}$ . При этом ион  $\text{Gd}^{3+}$  локализуется в позиции Pb4 с ионом  $\text{F}^-$  в ближайшей позиции кислорода O8. Зарядовая компенсация при этом осуществляется ионом кислорода, находящимся в междоузельном канале.
3. Наблюдаемый аномально асимметричный спектр ЭПР в районе сближения переходов  $-1/2 \leftrightarrow +1/2$  центров  $\text{Gd}^{3+}\text{-Si}^-$  в германате свинца в ориентации близкой  $\text{B} \parallel \text{C}_3$  объясняется наличием быстрых переходов между резонансами, обусловленных кросс-релаксацией. Дополнительный ЭПР сигнал вблизи  $\theta \approx 40^\circ$  объясняется усреднением центральной части спиновых пакетов двух переходов  $(\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2)$  центров  $\text{Gd}^{3+}$  в результате спин-решеточных переходов.
4. На основании исследований ЭПР спектра  $\text{Gd}^{3+}$  в кристаллах  $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5$  был сделан вывод о преимущественной локализации примесных редкоземельных ионов в позиции Pb2 (в обозначениях [2]).

**Научная новизна работы** заключается в следующем:

1. В ходе работы впервые была исследована зависимость концентрации фотоиндуцированных центров  $\text{Pb}^{3+}$  в монокристаллах германата свинца от типа примеси. Сделан вывод о локализации матричных ионов свинца, изменяющих заряд под действием света.
2. На основании ориентационного поведения спектра димеров  $\text{Gd}^{3+}\text{-F}^-$  впервые определена локализация примесных ионов фтора в кристаллах  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ . Предложена модель зарядовой компенсации ионов  $\text{Gd}^{3+}\text{-F}^-$  и их температурного поведения.
3. В процессе работы модифицирована модель, предложенная А. Абрагамом [3], спектра спиновой системы, имеющей несколько резонансных частот и совершающей переходы между состояниями, соответствующими этим частотам.
4. Создано программное обеспечение способное симулировать ЭПР спектр с учетом кросс-релаксации между несколькими электромагнитными переходами (до 12 сигналов).
5. В кристаллах хлорида рубидия-свинца  $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5$  впервые определена позиция преимущественной локализации примесных редкоземельных ионов.

**Практическая значимость:**

Полученные в ходе работы данные о локализации перезаряжаемых под действием света матричных ионов свинца в  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  позволяют лучше понять механизм фоторефракции в кристаллах сегнетоэлектрического германата свинца. Информация о локальной зарядовой компенсации таких центров вместе с данными о концентрации фотоиндуцированных центров в кристаллах с

различным содержанием примесей способствует поиску оптимальных соединений для использования в качестве носителей голографической информации.

Разработанное нами программное обеспечение, позволяющее проводить симуляцию ЭПР спектра нескольких переходов, связанных эффектом кросс-релаксации, может быть использовано не только применительно к задачам нашей диссертации, но и в других аналогичных исследованиях.

Полученные в последней главе диссертации данные о предполагаемой локализации ионов трёхзарядного гадолиния в кристаллах хлорида рубидия-свинца имеют большое практическое значение, так как легирование редкоземельными ионами соединений  $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5$  способно в значительной степени изменять их электро-оптические свойства. Важно отметить то, что низкосимметричные кристаллы двойных галогенидов щелочного металла и свинца (к которым относится и  $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5$ ) находят широкое применение в качестве активной среды твердотельных лазеров, работающих в среднем инфракрасном диапазоне.

В целом настоящая диссертация посвящена изучению точечных парамагнитных дефектов в твердых телах. Учитывая то, что их наличие может оказывать существенное влияние на свойства реальных кристаллов, полученные результаты способствуют созданию новых материалов с заданными характеристиками.

**Достоверность полученных результатов** обеспечивается использованием надежного современного аттестованного оборудования, согласием с экспериментальными результатами других авторов и непротиворечивостью известным физическим моделям. Достоверность проведенных расчетов подтверждается использованием современного программного обеспечения, обоснованностью принятых допущений, согласованностью с экспериментальными данными, а также точностью математических методов решения, расчетов и выкладок.

### **Аппробация работы**

Основные результаты, представленные в настоящей работе, докладывались и обсуждались на Всероссийских и международных конференциях: XIV International Feofilov symposium on spectroscopy of crystal doped by earth and transition metal ions (Sankt-Peterburg, 2010), XVI, XVII, XVIII Всероссийская конференция «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (Краснодар, 2010, 2011, 2012), Actual problems of magnetic resonance and its application: proceedings of the XIV International Youth Scientific School (Kazan, 2011), International Conference "Resonances in Condensed Matter" devoted to centenary of Professor S. A. Altshuler (Kazan, 2011).

### **Публикации и личный вклад автора**

По материалам диссертации опубликовано 10 работ, в том числе 4 научных статьи в рецензируемых журналах, а также 6 публикаций в материалах конференций.

Представленные в настоящей диссертации результаты получены автором, либо при его непосредственном участии. Автор принимал непосредственное активное участие в постановке задач и целей исследований, проведении измерений, разработке и сборке оборудования, необходимого для осуществления экспериментов, обработке, анализе и обсуждении результатов, подготовке и оформлении публикаций и докладов для международных и российских конференций по теме диссертационной работы. Автором в среде графического программирования LabView 8.6 был разработан пакет программ для расчета спектра ЭПР при одновременном кросс-релаксационном взаимодействии большого количества сигналов. Автором проведена оптимизация параметров спинового гамильтониана исследуемых парамагнитных центров, а также осуществлены расчеты и анализ параметров начального расщепления в рамках суперпозиционной модели.

### **Структура и объем диссертации:**

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы. Общий объем работы составляет 105 страниц, включая 47 рисунков, 8 таблиц и библиографию из 79 наименований.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** показана актуальность темы диссертации, сформулированы основные цели исследований, определены объекты исследования, показаны научная новизна, практическая значимость полученных результатов. Кратко изложены основные научные положения, выносимые на защиту. Представлены сведения об апробации работы и личном вкладе автора, а также структуре и объеме диссертации.

**Первая глава** диссертации является обзорной, в ней изложены основные результаты и литературные данные исследований кристаллической и дефектной структуры сегнетоэлектрического германата свинца  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ . Рассмотрены основные структурные и физические свойства исследуемых материалов, описаны наблюдаемые в ЭПР примесные и фотоиндуцированные парамагнитные центры.

**Вторая глава** посвящена краткому описанию методики измерений и обработки экспериментальных данных. Приводится методика расчета уровней энергии парамагнитного центра, которая используется в работе для расчета уровней электронной конфигурации  $^8\text{S}_{7/2}$  ионов  $\text{Gd}^{3+}$ . Она осуществляется при помощи специализированного программного обеспечения, созданного сотрудниками лаборатории магнитного резонанса НИИ ФПМ ИЕН УрФУ в среде программирования Фортран (Fortran Power Station 2.0). В ходе расчетов на функциях электронного спина строится матрица спин-гамильтониана, для чего задаются значения его параметров, направление и диапазон изменения постоянного магнитного поля, величина эффективного спина, а также значение и ориентация СВЧ излучения. Резонансные частоты находятся путём вычисления собственных значений полученной матрицы. Для этого используются встроенные процедуры языка Фортран.

Кроме того описывается методика оптимизации параметров спинового гамильтониана. Она заключается в минимизации функции невязки, которой является величина, пропорциональная квадрату суммы отклонений частот, рассчитанных в экспериментально определенном магнитном поле, от частоты резонансного кванта. Для этого используется метод минимизации функции Пауэлла.

Кратко описывается методика расчета угловых зависимостей резонансного спектра. Приводятся характеристики и особенности использованного оборудования.

**Третья глава** посвящена исследованию методом ЭПР перезарядки ионов  $Pb^{2+}$  под действием света в монокристаллах германата свинца. Кроме того, глава посвящена определению параметров суперсверхтонкого взаимодействия ионов трёхзарядного свинца с дальними ядрами  $^{207}Pb$ , преимущественной локализации ионов  $Pb^{3+}$ , а также обсуждению природы электронных ловушек, их стабилизирующих.

Ранее авторами [4] был сделан вывод о том, что эффект фоторефракции в  $Pb_5Ge_3O_{11}$  может быть связан с перезарядкой матричных ионов свинца, а освобождающиеся при этом электроны захватываются неизвестными ловушками. В ходе работы в образцах германата свинца после облучения светом нами также наблюдался фотоиндуцированный спектр  $Pb^{3+}$ . При этом облучению ксеноновой лампой, а также фиолетовыми и синими светодиодами подвергались кристаллы  $Pb_5Ge_3O_{11}$  с примесью Fe, Cu, Ti, Eu, Ag, Si, хлора, брома и фтора, а также образцы с недостатком и избытком оксида свинца. Перед измерениями кристаллы германата свинца не поляризовались, а в ходе работы охлаждались до 100÷120K.

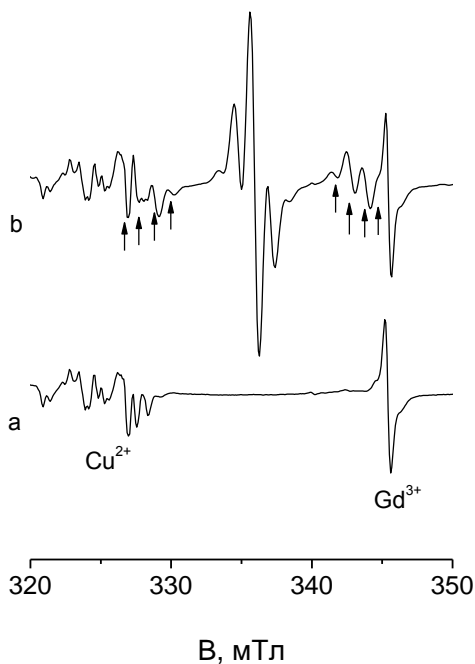


Рисунок 1 - Спектр ЭПР (производная сигналов поглощения) центров  $Pb^{3+}$  с ядерным спином  $I=0$  в кристалле  $Pb_5Ge_3O_{11}$ , легированном 1 моль. %  $TiO_2$  и содержащем неконтролируемые примеси железа, гадолиния и меди, до (а) и после облучения (б) в течение 5 минут ксеноновой лампой при  $T=120$  К и  $B \approx ||C_3$

Облучение образцов германата свинца в указанном температурном диапазоне, как ксеноновой лампой, так и светодиодами приводит к появлению характерного ЭПР спектра центров  $Pb^{3+}$  (рисунок 1). При этом амплитуда сигналов поглощения увеличивается с течением времени, за исключением опыта с ксеноновой лампой, где наблюдается эффект насыщения после 13-15 минут освещения.

Все исследованные нами разновидности кристаллов германата свинца при облучении светом демонстрируют три сигнала  $Pb^{3+}$ , обусловленных зеемановским расщеплением. Суперсверхтонкая структура каждого из них представлена



центральной группой и сигналами с положениями, указанными на рисунке 1 (b) стрелками. Вращение магнитного поля в плоскости перпендикулярной  $C_3$  фактически не оказывает влияния на фотоиндуцированный спектр ионов свинца, что указывает на то, что под действием света перезаряжаются ионы свинца, расположенные в позициях с симметрией  $C_3$ . В элементарной ячейке сегнетоэлектрической фазы германата свинца таких позиций шесть. Все эти позиции имеют в своем окружении шесть «дальних» ядер свинца, расположенных в вершинах треугольной скрученной призмы, взаимодействие с которыми обуславливает центральную группу сигналов, и два «ближних» иона, локализованных на оси  $C_3$ , взаимодействие с которыми приводит к появлению сателлитов с  $A_s=7$  мТл и  $A_s=14$  мТл (последние не видны на спектре).

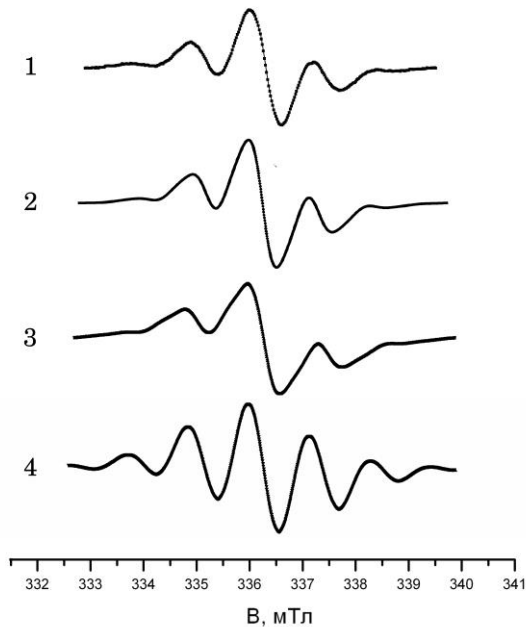


Рисунок 2 - Экспериментальная (1) и симулированная (форма линии – лоренциан с шириной 0.6 мТл) суперсверхтонкая структура  $Pb^{3+}$ , обусловленная взаимодействием с ядрами  $^{207}Pb$ , расположенными в вершинах треугольной призмы и имеющими параметры  $A_s$  2.2 и 0.8 мТл (2), 2.2 и 1.0 мТл (3), а также параметры 2.2 и 2.1 мТл (4)

предположение о том, что константа изотропного суперсверхтонкого взаимодействия зависит только от расстояния и имеет вид степенной функции  $A_s \sim R^{-n}$ . Для определения показателя степени в  $A_s(R)$  используем таблицу межатомных расстояний в чистом недеформированном германате свинца [1] и простую формулу:

$$\left( \frac{R_f}{R_d} \right)^{-n} = \frac{A_d}{A_f} \quad (1)$$

где  $R_d$  – усредненная величина расстояний до осевых ионов свинца (0.356 нм),  $R_f$  – до ионов свинца в призме (0.425 нм), а  $A_d/A_f=137/14.5$  среднее отношение их параметров суперсверхтонкого взаимодействия. Полученное значение  $n \approx 13$  позволяет при помощи программного обеспечения SimFonia (BRUKER Corporation) рассчитать теоретический вид ЭПР спектра осевого трёхзарядного свинца в  $Pb_5Ge_3O_{11}$ .

Лучшее описание вида спектра получается при значениях параметров изотропного взаимодействия  $A_s$  равных 2.2 мТл ( $20.5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ) для одной тройки и  $0.8 \div 1.0$  мТл ( $7.5 \div 9.3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ) для другой (рисунок 2). Этот факт позволяет нам заключить, что перезарядке подвергается свинцовый центр, у которого разница в расстояниях между дальними тройками ионов Pb составляет 0.4–0.5 нм, а расстояния до ближайших осевых ионов свинца практически не отличаются. Из анализа свинцового окружения шести тригональных позиций Pb4÷Pb9 следует, что в наибольшей степени указанным условиям удовлетворяет ион свинца в позиции Pb5. Его смещение при перезарядке в направлении Pb4 на величину  $\approx 0.01$  нм (остальные ионы считаем неподвижными) делает расстояния до осевых ионов свинца Pb4, Pb6 одинаковыми, а до ионов в призме – равными 0.434 и 0.408 нм. В этом случае для отношения  $A_s$  с ядрами в позициях Pb2, Pb1 ( $A_{si} \sim R_i^{-13}$ ) ожидается значение 2.23, тогда как эксперимент дает величину  $A_{s1}/A_{s2} = 2.2/0.9 = 2.44$ .

В ходе работы нами были исследованы кристаллы германата свинца с различными примесями и отклонениями от стехиометрического состава. Все они показывают качественно одну и ту же картину. Однако уровень фотоиндуцированного сигнала ЭПР значительно зависит от химического состава образцов. Результаты измерений интегральной интенсивности сигналов трёхзарядного свинца представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Интегральная интенсивность спектра  $\text{Pb}^{3+}$  (в относительных единицах), возникающего после облучения ксеноновой лампой при 120 К в исходном и модифицированных образцах

Модификация образца	Интенсивность
Исходный, стехиометрический (62.5% PbO)	1
Легирование железом (0.2 %)	1/5
Недостаток PbO (61.75 %)	1/5
Легирование серебром (0.01 %)	2
Легирование европием (0.05 %)	2
Отжиг в атмосфере, содержащей бром	1
Легирование медью (0.3 %)	2
Легирование кремнием (15 %)	2
Избыток PbO (64.5 %)	4
Отжиг в атмосфере, содержащей хлор	4
Легирование титаном (1 %)	5
Отжиг в атмосфере, содержащей фтор	5

Очевидно, что концентрация индуцированных однородным светом центров  $\text{Pb}^{3+}$ , лимитируется количеством ловушек, способных захватывать электроны, ушедшие с  $\text{Pb}^{2+}$ . Так как ни нам при  $T = 100 \div 120$  К, ни авторам [4] при  $T \approx 20$  К не удалось обнаружить других фотоиндуцированных парамагнитных центров, скорее всего ловушка захватывает сразу два электрона, либо сильное температурное уширение ЭПР спектра захваченного электрона мешает их детектированию. В любом случае, важно отметить то, что практически во всех образцах присутствовали ЭПР сигналы от тригональных центров  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$

и триклинных центров  $\text{Cu}^{2+}$ , что затрудняло процесс детектирования и анализа фотоиндуцированного спектра.

При повышении температуры нами наблюдалось экспоненциальное (с постоянной времени  $\tau$ ) уменьшение интенсивности указанных центров, при этом форма спектра и ширина линий до 175 К практически не менялась. На основании температурной зависимости постоянной времени отжига центров  $\text{Pb}^{3+}$  была оценена энергия активации этого процесса в кристаллах германата свинца с примесью серебра и фтора. Расчет, проведенный по формуле

$$\ln \tau_1 - \ln \tau_2 = \frac{U}{k} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2)$$

дал один и тот же результат для обоих типов германата свинца:  $E_A = 0.12(3)$  эВ. Значительный разброс величины энергии активации отжига центров  $\text{Pb}^{3+}$  в кристаллах с различным легированием (0.12, 0.16 и 0.22 эВ) [4] позволяет предполагать существование нескольких типов электронных ловушек. Кроме примесных дефектов, на наш взгляд, в роли электронной ловушки может выступать и ион  $\text{Ge}^{4+}$ , способный захватить два электрона.

**Четвертая глава** посвящена дальнейшему исследованию методом ЭПР образцов германата свинца, легированных фтором, которые показали наиболее интенсивную перезарядку ионов  $\text{Pb}^{2+}$  под действием света. В ходе работы при отжиге кристаллов германата свинца во фторсодержащей атмосфере помимо

изученных ЭПР сигналов нами был обнаружен новый спектр неизвестных триклинных центров.

Наши исследования проводились с использованием монокристаллов германата свинца, выращенных методом Чохральского с примесью  $0.02 \div 0.06$  моль. %  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . Легирование фтором проводилось отжигом во фторсодержащей атмосфере или добавлением в шихту фторида свинца (до 10 моль. %). В соответствии с работой [6] отжиг кристаллов во фторсодержащей атмосфере приводит к росту интенсивности центров  $\text{Gd}^{3+}$ , ассоциированных с ионами  $\text{O}^{2-}$  в канале. Помимо них нами наблюдался спектр (рисунки 3) неизвестного триклинного

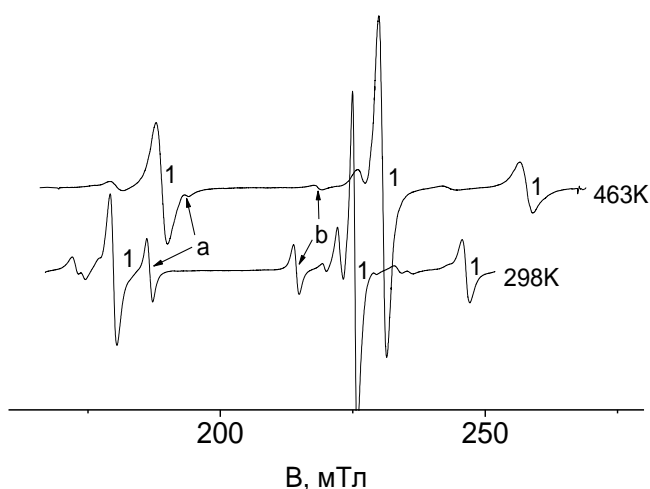


Рисунок 3 - Фрагмент ЭПР спектра (производная сигналов поглощения) германата свинца, отожженного во фторсодержащей атмосфере. 1 – переходы одиночного центра  $\text{Gd}^{3+}$ , а, b – сигналы нового центра, остальные сигналы – переходы  $\text{Gd}^{3+}-\text{Cl}_i^-$  и  $\text{Gd}^{3+}-\text{O}_i^{2-}$ .  $B \parallel C_3$  (B – индукция магнитного поля). Сдвиг спектров обусловлен изменением температуры

центра, демонстрирующий сильную угловую зависимость, параметры спинового гамильтониана которого значительно отличаются от димеров  $\text{Gd}^{3+}-\text{O}_i^{2-}$  и  $\text{Gd}^{3+}-\text{Cl}_i^-$ ,  $\text{Gd}^{3+}-\text{Br}_i^-$  с анионами в пустых каналах структуры германата свинца [6,7,8]. В

кристаллах с примесью гадолиния, обогащенного изотопом  $^{157}\text{Gd}$  (ядерный спин  $3/2$ ), сигналы ЭПР как одиночного центра  $\text{Gd}^{3+}$ , так и центра, появляющегося после отжига во фторсодержащей атмосфере, демонстрируют сверхтонкую структуру, характерную для  $^{157}\text{Gd}^{3+}$ . Следовательно, новый центр обусловлен ионом  $\text{Gd}^{3+}$ , ассоциированным, скорее всего, с ионом фтора.



Рисунок 4 - Полярная угловая зависимость положений переходов центров  $\text{Gd}^{3+}\text{-F}^-$  в германате свинца при  $B \perp C_3$  (в плоскости  $\mathbf{zx}$ ). Точки – эксперимент, кривые – расчет с константами таблицы 4.1 в диапазоне  $60^\circ$  для трех центров, отличающихся поворотом на  $120^\circ$  вокруг  $C_3$ . Низкополевая область спектра не приводится, поскольку она занята интенсивными сигналами одиночного центра  $\text{Gd}^{3+}$  и переходами центров  $\text{Gd}^{3+}\text{-Cl}_i^-$  и  $\text{Gd}^{3+}\text{-O}_i^{2-}$ .

На рисунке 4 представлена угловая зависимость сигналов  $\text{Gd}^{3+}\text{-F}^-$  в плоскости  $\perp C_3$ . Осью  $\mathbf{z}$  считается направление, отстоящее от оси  $\mathbf{Y}$  кристаллофизической системы координат на  $\approx 34^\circ$ , где наблюдается максимум высокополевого перехода (ось  $\mathbf{y}$  парамагнитного центра выбрана  $\parallel C_3$ ). При уходе от  $B \parallel C_3$  сигналы спектра расщепляются на три компоненты в монокристалле и на шесть – в поликристалле, что говорит о существовании трех центров триклинной симметрии, локализуемых в двух типах сегнетоэлектрических доменов.

На основе ориентационного поведения резонансных положений переходов была проведена компьютерная оптимизация параметров триклинного спинового гамильтониана в определении [9]:

$$H_{\text{sp}} = g\beta(\mathbf{BS}) + \frac{1}{3} \cdot \sum_m (b_{2m} O_{2m} + c_{2m} \Omega_{2m}) + \frac{1}{60} \cdot \sum_m (b_{4m} O_{4m} + c_{4m} \Omega_{4m}) + \frac{1}{1260} \sum_m (b_{6m} O_{6m} + c_{6m} \Omega_{6m}),$$

где  $g$  –  $g$ -тензор,  $\beta$  – магнетон Бора,  $\mathbf{S}$  – электронный спиновый оператор,  $b_{nm}$ ,  $c_{nm}$  – параметры тонкой структуры,  $O_{nm}$ ,  $\Omega_{nm}$  – спиновые операторы Стивенса. Так как в наших расчетах использовались ЭПР спектры монокристаллов, измеренные только в плоскостях  $\mathbf{zx}$  и  $\mathbf{zy}$ , константы, приведенные в таблице 2, не могут претендовать на высокую точность описания спектра в произвольных ориентациях. Для центров, находящихся в альтернативном домене, параметры  $c_{nm}$  меняют знак. Погрешности в величинах параметров спин-гамильтониана определялись по методике [10].

Следующей задачей, стоящей перед нами было определение модели димерного комплекса  $\text{Gd}^{3+}\text{-F}^-$ . В соответствии с данными [11] примесный ион  $\text{Gd}^{3+}$  локализуется в позиции Pb4 германата свинца. Помимо шести ионов кислорода, образующих слегка скрученную призму, в окружении этой позиции имеется тройка ионов кислорода O8 [1] с координатами при комнатной температуре

$R = 0.299$  нм,  $\theta = 90.2^\circ$ ,  $\varphi = -37.4; 82.6; 202.6^\circ$ . Отсчет азимутальных углов здесь ведется от оси  $Y$  кристаллофизической системы координат. Интересно то, что один из ионов O8 ( $\varphi = -37.4^\circ$ ) располагается практически на оси  $z$  центра  $Gd^{3+}-F^-$ .

Таблица 2 - Параметры спинового гамильтониана центра  $Gd^{3+}-F^-$  при комнатной температуре. Среднеквадратичное отклонение  $L$  и параметры  $b_{nm}$ ,  $c_{nm}$  в МГц. Погрешности в параметрах приведены в скобках

$g$	1.991(2)	$b_{20}$	3558(10)
$b_{40}$	20(6)	$b_{60}$	7(10)
$b_{21}$	160(40)	$c_{21}$	107(50)
$b_{22}$	-2670(25)	$c_{22}$	-170(60)
$b_{41}$	11(16)	$c_{41}$	22(60)
$b_{42}$	250(30)	$c_{42}$	-630(80)
$b_{43}$	-186(140)	$c_{43}$	22(140)
$b_{44}$	364(30)	$c_{44}$	-180(120)
$b_{61}$	-18(90)	$c_{61}$	2(70)
$b_{62}$	55(60)	$c_{62}$	1010(220)
$b_{63}$	-50(120)	$c_{63}$	200(200)
$b_{64}$	144(80)	$c_{64}$	-1000(250)
$b_{65}$	180(300)	$c_{65}$	-190(400)
$b_{66}$	-476(120)	$c_{66}$	-1300(440)
$L$	105		

Используя выражения и параметры суперпозиционного приближения [12], нами были вычислены вклады в  $b_{20}$  за счет присутствия на оси  $z$  (0.299 нм) ионов фтора и кислорода. Разность этих величин оказалась  $\approx 2900$  МГц. Учитывая то, что замена кислорода фтором должна сопровождаться заметной релаксацией

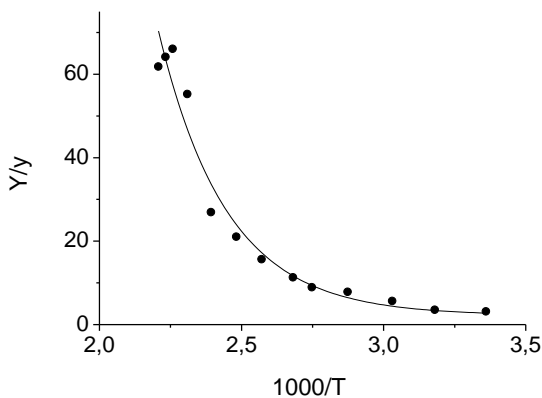


Рисунок 5 - Температурная зависимость отношения интегральных интенсивностей центров Gd (переход  $5/2 \leftrightarrow 7/2$ ) и Gd-F (сигнал  $b$  на рисунке 3) при  $B \parallel C_3$

решетки, полученную величину можно считать достаточно близкой к экспериментальной. Таким образом, на основании оценок в суперпозиционном приближении величины  $b_{20}$ , а также близости направления на кислород и ориентации главной магнитной оси  $z$  наблюдаемый центр следует отнести к иону  $Gd^{3+}$ , имеющему в позиции O8 ион  $F^-$ . Компенсация избыточного электрического заряда такого димерного центра может осуществляться ионом кислорода в ближайшем междоузельном канале, вклад которого в  $b_{20}$  очень мал.

Существование в легированных фтором кристаллах германата свинца заметной концентрации ионов  $F^-$  в позиции кислорода может являться причиной эффективной перезарядки ионов  $Pb^{2+} \rightarrow Pb^{3+}$ . Такие дефекты имеют положительный электрический заряд и могут являться центрами захвата

фтором кристаллах германата свинца заметной концентрации ионов  $F^-$  в позиции кислорода может являться причиной эффективной перезарядки ионов  $Pb^{2+} \rightarrow Pb^{3+}$ . Такие дефекты имеют положительный электрический заряд и могут являться центрами захвата

электронов, концентрация которых контролирует степень перезарядки матричных ионов свинца.

При увеличении температуры нами наблюдалось сильное уменьшение интенсивности спектра центров  $\text{Gd}^{3+}\text{-F}^-$ . Температурное поведение отношения интегральных интенсивностей одиночного центра  $\text{Gd}^{3+}$  (Y) и центра  $\text{Gd}^{3+}\text{-F}^-$  (y) приведено на рисунке 5. Кривая представляет функцию

$$Y/y = a + b \cdot \exp(-\Delta/kT), \quad (3)$$

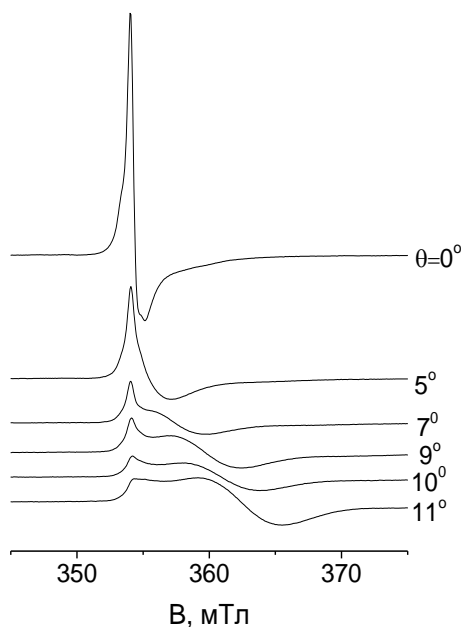
где  $\Delta = 0.36(6)\text{эВ}$ ,  $a = 2.2(30)$ ,  $b = 7(10) \cdot 10^5$ . Такое выражение для отношения интенсивностей можно получить, предполагая, что при нагревании ион фтора из димера  $\text{Gd}^{3+}\text{-F}^-$  уходит в канал, а его место занимает ион кислорода, в результате чего димер превращается в одиночный центр  $\text{Gd}^{3+}$ . В таком случае  $\Delta$  имеет смысл энергии связи димера.

В случае быстрого охлаждения образца до комнатных температур интенсивность сигналов центра  $\text{Gd}^{3+}\text{-F}^-$  не достигает равновесной величины.

Восстановление интенсивности при 300 К происходит примерно в течение часа ( $\tau \approx 20$  мин), при этом наблюдается небольшое уменьшение пиковой интенсивности сигналов одиночного иона гадолиния. Предполагая, что температурное поведение времени релаксации подчиняется уравнению  $\tau = \tau_0 \cdot \exp(U/kT)$ , а величина  $\tau_0$ , как для центров  $\text{Gd}^{3+}\text{-Cl}_i^-$  и  $\text{Gd}^{3+}\text{-Br}_i^-$ , близка к  $10^{-14}\text{с}$  [7-8, 13, 14] для высоты барьера  $U$ , отделяющего состояние одиночного  $\text{Gd}^{3+}$  (ион фтора в канале) от состояния димера  $\text{Gd}^{3+}\text{-F}^-$ , получаем величину  $\approx 1\text{эВ}$ .

**Пятая глава** посвящена исследованию кристаллов твердых растворов  $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{O}_{11}$  с примесью гадолиния. Ранее в них было обнаружено [15] уширение и расщепление на четыре компоненты тригонального ЭПР спектра ионов  $\text{Gd}^{3+}$ , которое было объяснено локализацией ионов  $\text{Si}^{4+}$  в позициях ближайших к ним германиевых сфер.

Рисунок 6 - Зависимость вида спектра (первая производная сигнала поглощения) в области переходов  $-1/2 \leftrightarrow +1/2$  от полярного угла  $\theta$  поляризующего магнитного поля в плоскости  $zy$  ( $z \parallel C_3$ ) при 300 К



Авторами [15] не обращалось внимания на то, что ЭПР сигнал в районе переходов  $-1/2 \leftrightarrow +1/2$  центров  $\text{Gd}^{3+}\text{-Si}^-$  вблизи  $B \parallel C_3$  ( $B$  – индукция магнитного поля) демонстрирует аномально асимметричную форму, а в значительной окрестности совпадения переходов  $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$  наблюдается дополнительный сигнал [16-17]. Данная глава посвящена исследованию указанных особенностей ЭПР спектра центров  $\text{Gd}^{3+}$  в монокристаллах твёрдых растворов  $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{0.85}\text{Si}_{0.15})_3\text{O}_{11}$ .

В ходе работы нами были исследованы монокристаллы  $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{0.85}\text{Si}_{0.15})_3\text{O}_{11}$ , выращенные методом Чохральского и содержащие 0.01 мольного % гадолиния в

шихте. При комнатной температуре ЭПР сигналы перехода  $-1/2 \leftrightarrow +1/2$  центров  $Gd^{3+}-Si^-$  демонстрируют аномальную форму, которая меняется при разориентации от  $B \parallel C_3$  (рисунок 6). Важно отметить, что представленный на рисунке 6 спектр представляет собой совокупность переходов  $-1/2 \leftrightarrow +1/2$  четырёх триклинных центров ( $Gd_{Si1}$ ,  $Gd_{Si2}$ ,  $Gd_{Si3}$ ,  $Gd_{Si4}$  в обозначениях [15]), каждый из которых представлен тремя сигналами структурно эквивалентных, но различно ориентированных комплексов.

Другой особенностью ЭПР спектра  $Pb_5(Ge_{0.85}Si_{0.15})_3O_{11}:Gd$  является дополнительный сигнал X (рисунок 7), возникающий вблизи пересечения угловых зависимостей положений переходов  $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$  (рисунок 8). Каждый сигнал на рисунке 7 представляет собой сумму переходов, по крайней мере, трех центров ( $Gd_{Si1}$ ,  $Gd_{Si2}$ ,  $Gd_{Si3}$ ), что хорошо видно на рисунке 8.

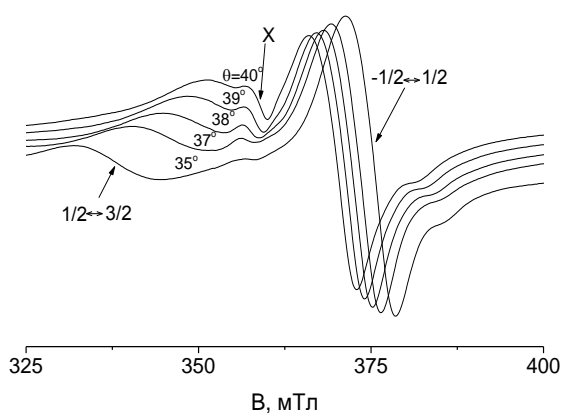


Рисунок 7 - Зависимость от полярного угла  $\theta$  в плоскости  $zy$  вида ЭПР спектра в районе пересечения переходов  $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$  при 300K. Сигналы переходов  $-1/2 \leftrightarrow -3/2$  не наблюдаемы из-за доминирующих по интенсивности сигналов  $-1/2 \leftrightarrow +1/2$

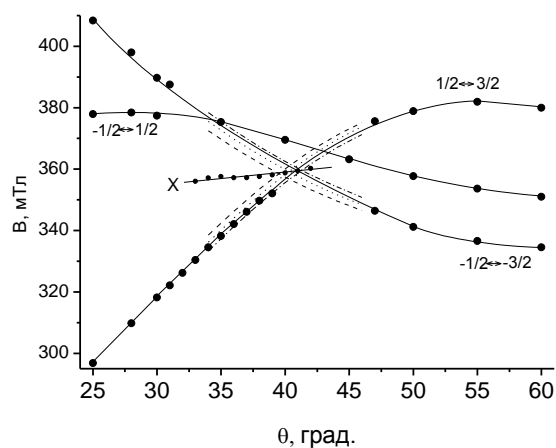


Рисунок 8 - Экспериментальное ориентационное поведение сигнала X и переходов центров  $Gd-Si$ . Штриховыми, пунктирными и штрих-пунктирными кривыми показано расчетное (параметры [13]) поведение переходов  $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$  центров  $Gd_{Si1}$ ,  $Gd_{Si2}$ ,  $Gd_{Si3}$ , соответственно

При  $B \parallel C_3$  переходы  $-1/2 \leftrightarrow +1/2$  всех центров  $Gd_{Si1}$ ,  $Gd_{Si2}$ ,  $Gd_{Si3}$ ,  $Gd_{Si4}$  собираются в узком диапазоне полей, а сигналы от эквивалентных, но различно ориентированных центров вырождаются. В связи с этим логично предположить, что аномальный вид спектра в этой области обусловлен взаимодействием имеющихся резонансов (переносом намагниченности между наблюдаемыми переходами [3, 18-19]). Нами была предпринята попытка симуляции спектра путем суммирования невзаимодействующих компонент переходов  $-1/2 \leftrightarrow +1/2$  при  $B \parallel C_3$ . В результате получить расчетный спектр заданной формы не удалось. Поскольку обсуждаемые резонансы принадлежат различным центрам, было сделано предположение, что этим взаимодействием может быть кросс-релаксационная передача возбуждения, а не спин-решеточная релаксация, как в случае сближения переходов  $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$  [16, 20-21]. Интересно то, что авторами [17] делалась попытка объяснить появление дополнительного сигнала между

переходами  $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$  центров  $Gd^{3+}$  в германате свинца именно кросс-релаксацией через поле мягких фононов.

В ходе работы мы предполагали существование между переходами  $-1/2 \leftrightarrow +1/2$  центров  $Gd^{3+}-Si^-$  кросс-релаксации с гауссовой формой линии. В расчетах использовалась модель 12-ти переходов (три типа ориентации для каждого из центров  $Gd_{Si1}$ ,  $Gd_{Si2}$ ,  $Gd_{Si3}$ ,  $Gd_{Si4}$ ). Расчёт производился при помощи программного обеспечения, созданного в среде LabView 8.6. В процедуре компьютерной симуляции спектра использовалось выражение [3, 18], полученное для описания спектра спиновой системы, имеющей несколько близких резонансов с бесконечно узкими линиями и совершающей переходы между состояниями, соответствующими этим резонансам:

$$I(B) = \text{Re}\{\mathbf{W} \cdot \mathbf{A}(B)^{-1} \cdot \mathbf{1}\}, \quad (4)$$

где  $I$  – интенсивность поглощения,  $B$  – индукция магнитного поля,  $\mathbf{W}$  – вектор с компонентами, равными вероятностям невзаимодействующих резонансов,  $\mathbf{1}$  – единичный вектор. Матрица  $\mathbf{A}(B)$  для случая двух резонансов имеет вид:

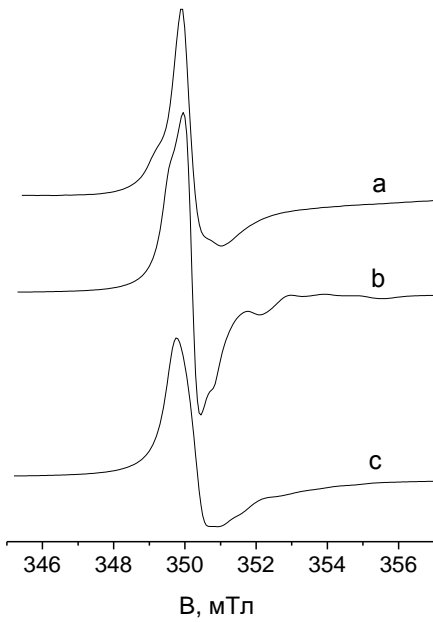
$$\mathbf{A}(B) = \begin{vmatrix} ig\beta(B_i - B) - 1/2\tau & 1/2\tau \\ 1/2\tau & ig\beta(B_j - B) - 1/2\tau \end{vmatrix} \quad (5)$$

где  $B_i$  и  $B_j$  – положения невзаимодействующих резонансов,  $g$  –  $g$ -фактор,  $\beta$  – магнетон Бора,  $1/2\tau$  – вероятность перехода между  $i$  и  $j$  – резонансами за единицу времени.

Использовались два варианта расчетов. В первом, симуляция ЭПР спектра заключалась в построении для (4) матрицы  $\mathbf{A}(B)$  двенадцатого порядка, при этом в отличие от (4) форма 12 сигналов четырех центров предполагалась лоренцевой с шириной  $\Delta B_{pp}^L$ .

Во втором варианте, в отличие от (4, 5), предполагалось, что исходные линии состоят из спиновых пакетов лоренцевой формы с

Рисунок 9 - ЭПР спектр в районе переходов  $-1/2 \leftrightarrow +1/2$  при 300K и  $\theta = 1^\circ$ . а – эксперимент, b – расчет без учета кросс-релаксации, с - симуляция с учетом кросс-релаксации согласно выражению (6)



интенсивностями, имеющими гауссово распределение. Учитывалось только парное взаимодействие каждого пакета с каждым, общее число спиновых пакетов  $12 \cdot (2m+1) = 156$ . Дальнейшее увеличение числа пакетов ограничивалось конечной скоростью работы программы. В этом случае выражение для формы ЭПР спектра, модифицированного кросс-релаксацией, принимает вид

$$I(B) = \sum_{i=0}^k \sum_{j=0}^k \sum_{n_1=-m}^m \sum_{n_2=-m}^m \text{Re}(\mathbf{W} \cdot \mathbf{A}(B)^{-1} \cdot \mathbf{1}) \cdot \exp(-(n_1 / \sigma_1)^2) \cdot \exp(-(n_2 / \sigma_1)^2), \quad (6)$$

где  $k + 1$  – количество исходных сигналов,  $i, j$  – номера исходных сигналов,  $n_1, n_2$  – номера спин-пакетов в соответствующих сигналах,  $\sigma_1$  – параметр, характеризующий неоднородное уширение.



В обоих вариантах симуляции спектра вероятность кросс-релаксационного процесса предполагалась в виде

$$\frac{1}{2\tau} = \frac{1}{2\tau_0} \exp\left(-\left(\frac{B_{n_2} - B_{n_1}}{\sigma_2}\right)^2\right), \quad (7)$$

где  $\sigma_2$  – параметр ширины формы линии кросс-релаксации,  $B_{n_1}$ ,  $B_{n_2}$  – положения невзаимодействующих спин-пакетов.

Положения сигналов, необходимые для симуляции, определялись из гипотетического ориентационного поведения, так как большая погрешность параметров  $b_{21}$  и  $c_{21}$  [15] не позволяет их корректно рассчитать.

Первый вариант симуляции формы наблюдаемого спектра при  $\theta = 1^\circ$  с параметрами  $\Delta B_{pp}^L = 0.45 \text{ мТл}$ ,  $1/2\tau_0 = 0.3 \text{ МГц}$ ,  $\sigma_2 = 1 \text{ мТл}$  дал вполне удовлетворительный результат.

Результаты учета только парного кросс-релаксационного взаимодействия

спиновых пакетов как внутри линии, так и между пакетами различных ЭПР переходов приведены на рисунке 9. Симулированные спектры получены при следующих параметрах: число пакетов в линии  $2m + 1 = 13$ ,  $\Delta B_{pp}^L = 0.4 \text{ мТл}$ ,  $\sigma_1 = 1.2 \text{ мТл}$ ,  $1/2\tau_0 = 60 \text{ МГц}$ ,  $\sigma_2 = 7 \text{ мТл}$ . Как видно, симулированная без учета кросс-релаксации форма спектра очень далека от экспериментальной (рисунок 9b), тогда как с учетом кросс-релаксации описание эксперимента достаточно удовлетворительное (рисунок 9c).

На рисунке 10 представлен результат симуляции спектра в этом приближении для ориентации  $\theta = 10^\circ$ .

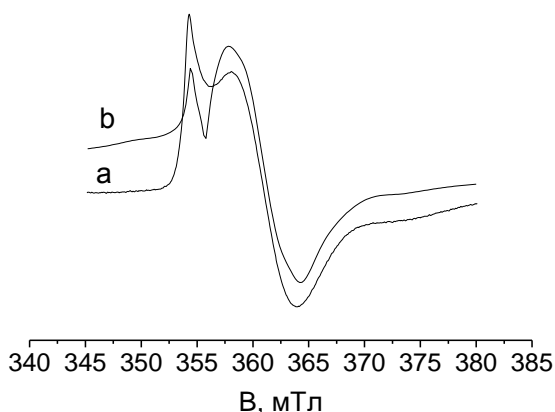


Рисунок 10 - Форма ЭПР спектра в районе переходов  $-1/2 \leftrightarrow +1/2$  (300K,  $\theta = 10^\circ$ ). а – эксперимент, б – симуляция с использованием выражения (6)

Параметры  $1/2\tau_0$  и  $\sigma_2$  считались независимыми от ориентации магнитного поля, а величины  $\Delta B_{pp}^L$  и  $\sigma_1$  для сколь-нибудь приемлемого описания экспериментального спектра пришлось увеличивать в десятки раз. Скорее всего, это обусловлено недостаточным количеством в расчетах спиновых пакетов, формирующих индивидуальную линию ЭПР.

**Шестая глава** посвящена определению позиции преимущественной локализации примесных редкоземельных ионов в кристаллах  $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5$ . В ходе работы методом ЭПР были исследованы кристаллы твердых растворов хлорида рубидия-свинца с примесью диспрозия, выращенные методом Бриджмена в кварцевых ампулах. Измерения проводились при комнатной температуре. Пространственная группа этих кристаллов  $P2_1/c$  ( $P12_1/c1$ ). Согласно [2, 22] в структуре  $\text{APb}_2\text{Cl}_5$  (где  $A = \text{K}, \text{Rb}$ ) имеется две неэквивалентные позиции ионов свинца с триклинной симметрией ( $C_1$ ). Ближайшее окружение одной ( $\text{Pb}2$  в

обозначениях [2]) представляет собой трехшапочную тригональную призму с координационным числом (КЧ) = 9 (рисунок 11а). Другая позиция (Pb1) находится в искаженном октаэдре с раздвоенной вершиной, КЧ=7. Учитывая соотношение ионных радиусов, а также зарядовые состояния редкой земли, свинца и рубидия, следует ожидать замещения редкоземельными ионами именно позиций свинца.

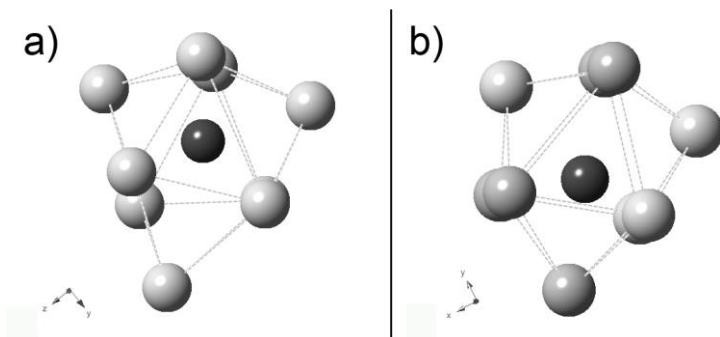


Рисунок 11 - Структура окружения иона свинца: а – вид вдоль кристаллографической оси **a** для позиции Pb2 в RbPb<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub> (пространственная группа P12<sub>1</sub>/c1), б - вид вдоль оси **c** для позиции Pb в PbCl<sub>2</sub> (группа P<sub>nam</sub>)

В ходе измерений ЭПР в образцах (RbPb<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>: 1.0 мас. % DyCl<sub>3</sub>) нами обнаружен спектр высокоспинового ( $S=7/2$ ) редкоземельного иона Gd<sup>3+</sup>, присутствующего в кристалле в качестве неконтролируемой примеси (концентрация < 0.01 %). На рисунках 12-13 приведено ориентационное поведение положений переходов основного спектра в

кристаллографических плоскостях **cb** и **ab**. Расщепление всех сигналов при уходе магнитного поля от осей **a**, **b**, **c** на две компоненты обусловлено наличием в структуре кристалла позиций свинца, окружение которых переходит друг в друга при отражении в плоскости **ac**.

Таблица 3 - Параметры спинового гамильтониана второго и четвертого ранга триклинных центров Gd<sup>3+</sup> в RbPb<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub> при комнатной температуре. Параметры шестого ранга, имеющие малую величину и большую погрешность, не приводятся. Среднеквадратичное отклонение F, b<sub>nm</sub> и c<sub>nm</sub> приведены в МГц

Параметр	Величина	Параметр	Величина
G	1.991(2)	b <sub>42</sub>	-50(100)
b <sub>20</sub>	-850(50)	b <sub>43</sub>	-280(100)
b <sub>21</sub>	25(40)	b <sub>44</sub>	-140(100)
b <sub>22</sub>	-300(100)	c <sub>41</sub>	40(50)
c <sub>21</sub>	-1480(200)	c <sub>42</sub>	-30(100)
c <sub>22</sub>	160(100)	c <sub>43</sub>	80(100)
b <sub>40</sub>	-10(10)	c <sub>44</sub>	10(100)
b <sub>41</sub>	5(100)	F	37

В таблице 3 приведены экспериментальные параметры спинового гамильтониана [9] триклинных центров Gd<sup>3+</sup> в RbPb<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>, полученные в результате минимизации среднеквадратичного отклонения расчетных положений переходов от 292 экспериментальных резонансных полей в системе координат **z||c**, **x||a**, **y||b**. Спиновый гамильтониан центра, связанного с приведенным отражением, содержит параметры c<sub>nm</sub> с противоположным знаком. Относительно большие погрешности параметров тонкой структуры обусловлены большой шириной линий, наличием сателлитов и сложностью определения ориентации образца в магнитном поле.

Для решения вопроса, в какой из двух неэквивалентных позиций  $\text{Pb}^{2+}$  локализуется ион  $\text{Gd}^{3+}$ , мы воспользовались результатами работы [12], в которой предлагается версия суперпозиционного приближения [23], связывающего величины параметров спинного гамильтониана второго ранга центров  $\text{Gd}^{3+}$  с координатами лигандов ( $\text{F}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ),

$$b_{2m} = \sum_d K_{2m}(\theta_d, \varphi_d) \cdot [Z_d \cdot \bar{b}_{2p}(\text{R}_0)(\text{R}_0/\text{R}_d)^3 + \bar{b}_{2s}(\text{R}_0)(\text{R}_0/\text{R}_d)^n], \quad (8)$$

где  $K_{2m}(\theta_d, \varphi_d)$  – угловой структурный фактор, например:  $K_{20}(\theta) = 1/2 \cdot (3\cos^2\theta - 1)$ ,  $K_{22}(\theta, \varphi) = 3/2 \cdot \sin^2\theta \cdot \cos 2\varphi$ ,  $\text{R}_d$ ,  $\theta_d$ ,  $\varphi_d$  – сферические координаты лигандов,  $\text{R}_0 = 0.289 \text{ нм}$  – сумма ионных радиусов парамагнитного иона и лиганда,  $Z_d = -1$  – заряд лиганда,  $n \approx 10$ , для хлорного окружения параметры модели имеют значения  $\bar{b}_{2p} = 3428.3 \text{ МГц}$ ,  $\bar{b}_{2s} = 3427.8 \text{ МГц}$  [24].

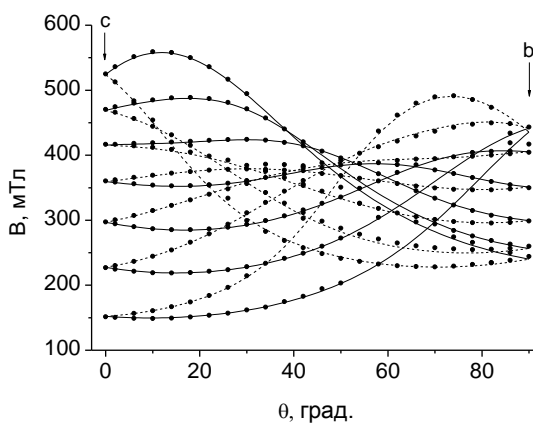


Рисунок 12 - Ориентационное поведение резонансных положений переходов двух триклинных центров  $\text{Gd}^{3+}$  в плоскости **cb**. Точки – эксперимент, кривые – расчет с параметрами таблицы 3

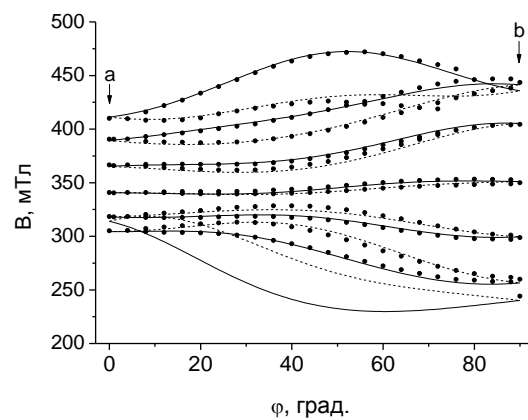


Рисунок 13 - Ориентационное поведение резонансных положений переходов двух триклинных центров  $\text{Gd}^{3+}$  в плоскости **ab**. Точки – эксперимент, кривые – расчет с параметрами таблицы 3

Результаты расчетов в суперпозиционном приближении величины параметра  $b_{20}$ , обусловленной заменой матричного иона свинца примесным гадолинием, в трех системах координат приведены в таблице 4. Как видно, порядок расчетных величин аксиального параметра  $b_{20}$  иона  $\text{Gd}^{3+}$ , локализованного в свинцовых позициях как  $\text{Pb1}$ , так и  $\text{Pb2}$ , совпадает с экспериментальным. Наиболее близка к экспериментальному значению расчетная величина  $b_{20}$  для  $\text{Gd}^{3+}$  в позиции  $\text{Pb2}$  при  $\mathbf{z} \parallel \mathbf{a}$  и учете 8 соседей. Однако при  $\mathbf{z} \parallel \mathbf{b}$  и  $\mathbf{z} \parallel \mathbf{c}$  наблюдается заметное отличие расчетных и экспериментальных величин. Таким образом, полученные расчетные величины не позволяют сделать однозначный вывод о преимущественной локализации примесных ионов гадолиния.

Для решения данной задачи воспользуемся информацией о структуре  $\text{PbCl}_2$  (пространственная группа  $\text{P}_{\text{nam}}$ ) и парамагнитном резонансе  $\text{Gd}^{3+}$  в этом кристалле. В хлориде свинца ион  $\text{Pb}^{2+}$  занимает единственную позицию (локальная симметрия  $\text{C}_s$ ), ближайшее окружение которой представляет

трёхшапочную призму (рисунок 11b), качественно и количественно близкую к полиэдру, содержащему Pb2 в RbPb<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub> (рисунок 11a).

Таблица 4 - Экспериментальные и расчетные значения  $b_{20}$  (в МГц) центров Gd<sup>3+</sup> в двух позициях ионов свинца в RbPb<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub> при учете различного числа соседей

	кристалл	$z  a$	$Z  b$	$z  c$
эксперимент	RbPb <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>	276	575	-850
расчет	RbPb <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub> (Pb1) 7 соседей	705	-695	-10
	RbPb <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub> (Pb2) 9 соседей	725	-511	-214
	RbPb <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub> (Pb2) 8 соседей	238	-481	243

В последнем столбце таблицы 5 приведены экспериментальные параметры моноклинного спинного гамильтониана Gd<sup>3+</sup> в PbCl<sub>2</sub> из работы [25] в системе координат с  $z||c \perp \sigma$  ( $P_{\text{nam}}$ ). Оси **xу** авторами [25] выбраны так, чтобы параметр  $c_{22}$  был = 0. Параметры  $b_{21}$  и  $c_{21}$  для моноклинного центра в выбранной системе координат тождественно равны нулю. Столбцы 2-4 таблицы 5 содержат параметры второго ранга тонкой структуры Gd<sup>3+</sup> в RbPb<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub> в различных системах координат. Для сравнения с результатами [25] в предпоследнем столбце приведены параметры  $b_{2m}$  и  $c_{2m}$  после поворота системы координат вокруг  $z||a$  на 13.7° для обращения в нуль  $c_{22}$ .

Таблица 5 - Параметры спинного гамильтониана второго ранга центров Gd<sup>3+</sup> в PbCl<sub>2</sub> и RbPb<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub> (в различных системах координат)

	RbPb <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub> Эксперимент				PbCl <sub>2</sub> эксперимент
	$z  c$ $x  a, y  b$	$z  b$ $x  c, y  a$	$z  a$ $x  c, y  b$	$z  a$ , поворот вокруг z на 13.7°	$z  c \perp \sigma$ в $P_{\text{nam}}$
$b_{20}$	-850	575	276	276	297(6)
$b_{21}$	25	1480	-25	-96	
$b_{22}$	-300	-1127	-1426	-1606	-1310(6)
$c_{21}$	-1480	-312	312	298	
$c_{22}$	160	11	739	0	0

Сравнивая параметры в двух последних столбцах (для обоих кристаллов ось **z** параллельна квазитригональной оси трехшапочной тригональной призмы) замечаем поразительную близость величин  $b_{20}$ ,  $b_{22}$  центров Gd<sup>3+</sup> в RbPb<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub> и PbCl<sub>2</sub>. Этот факт, на наш взгляд, позволяет утверждать, что Gd<sup>3+</sup>, а также, скорее всего, и другие редкоземельные ионы, замещают в RbPb<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub> позицию свинца Pb2 с нелокальной компенсацией избыточного положительного заряда.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ

1. Матричные ионы Pb, перезаряжаемые под действием света, преимущественно локализируются в позиции Pb5 германата свинца. Получено несколько значений энергии активации распада центров трехзарядного свинца, что свидетельствует о нескольких типах ловушек, захватывающих электрон в процессе фотоиндуцированной перезарядки  $Pb^{2+} \rightarrow Pb^{3+}$ . Сделано предположение, что в роли ловушек могут выступать примесные дефекты или ион  $Ge^{4+}$ , способный захватить два электрона. В результате сравнения интегральной интенсивности ЭПР сигналов фотоиндуцированных центров  $Pb^{3+}$  в образцах германата свинца с различными примесями установлено, что наибольшая концентрация парамагнитных центров свинца реализуется в образцах легированных титаном и отожженных в атмосфере с содержанием фтора.
2. На основании исследования ориентационного поведения оригинального ЭПР спектра триклинных центров  $Gd^{3+}$ , наблюдаемого во фторсодержащих монокристаллах германата свинца, предложена модель центра: ион  $Gd^{3+}$  в позиции Pb4 с ионом  $F^-$  в ближайшей позиции кислорода O8. При повышении температуры обнаружено превращение димерных центров  $Gd^{3+}-F^-$  в одиночные центры  $Gd^{3+}$ , определена энергия связи  $Gd^{3+}-F^-$  (0.354 эВ) и величина барьера ( $\approx 1$  эВ), отделяющего конфигурации димера и одиночного иона.
3. В кристаллах  $Pb_5(Ge_{1-x}Si_x)_3O_{11}$ , легированных гадолинием, в окрестности  $B||C_3$  обнаружен аномальный ЭПР спектр резонансов  $-1/2 \leftrightarrow +3/2$  четырех димерных кластеров  $Gd^{3+}-Si^-$ . Создано программное обеспечение, позволяющее симулировать ЭПР спектр с учетом быстрых переходов между резонансами, обусловленных кросс-релаксацией. Проведенное с его помощью компьютерное моделирование позволило удовлетворительно описать наблюдаемый спектр. Показано, что дополнительный ЭПР сигнал, наблюдаемый вблизи пересечения двух переходов ( $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ ) центров  $Gd^{3+}$  объясняется усреднением центральной части спиновых пакетов в результате спин-решеточных переходов.
4. В результате исследований ЭПР спектра трехзарядного гадолиния в кристаллах  $RbPb_2Cl_5$  сделан вывод о преимущественной локализации  $Gd^{3+}$  и, скорее всего, других редкоземельных ионов в позиции Pb2 с нелокальной компенсацией избыточного положительного заряда.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов.

- A1. Ивачев, А.Н. Фотоактивные ионы свинца в сегнетоэлектрике  $Pb_5Ge_3O_{11}$  и парамагнитный резонанс / Важенін В.А., Ивачев А.Н., Артемов М.Ю., Потапов А.П. // ФТТ. -2011. -Т.53, №7. –С.1312.

- A2. Ивачев, А.Н. Димерные центры  $Gd^{3+}-F^-$  в сегнетоэлектрическом германате свинца / Важенин В.А., Ивачев А.Н., Потапов А.П., Артемов М.Ю. // ФТТ. - 2011. –Т.53. –С.1980.
- A3. Ивачев, А.Н. Локализация ионов гадолиния в кристаллах  $RbPb_2Cl_5$  / Важенин В.А., Ивачев А.Н. и др. // ФТТ. -2012. –Т.54. –С.1168.
- A4. Ивачев, А.Н. Особенности спектра парамагнитного резонанса в районе сближения переходов центров гадолиния в  $Pb_5(Ge_{1-x}Si_x)_3O_{11}$  / Важенин В.А., Ивачев А.Н. и др. // ФТТ. -2013. -Т.55. –С.1312.

#### Другие публикации

- A5. Ivachev, A.N. Recharging  $Pb^{2+} \rightarrow Pb^{3+}$  in Ferroelectric Lead Germanate / Vazhenin V.A., Ivachev A.N., Potapov A.P., Artyomov M.Yu. // XIV International Feofilov symposium on spectroscopy of crystal doped by earth and transition metal ions: book of abstracts. -Sankt-Peterburg. -2010. -P.164.
- A6. Ивачев, А.Н. Парамагнитный резонанс фотоиндуцированных ионов  $Pb^{3+}$  в  $Pb_5Ge_3O_{11}$  / Важенин В.А., Ивачев А.Н., Артемов М.Ю., Потапов А.П. // XVI Всероссийская конференция «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 3-9 октября. –Краснодар. -2010. -С.3-6.
- A7. Ivachev, A.N. Paramagnetic resonance of ions  $Pb^{3+}$  in ferroelectric  $Pb_5Ge_3O_{11}$  / Vazhenin V.A., Ivachev A.N., Potapov A.P., Artyomov M.Yu. // Actual problems of magnetic resonance and its application: proceedings of the XIV International Youth Scientific School. Kazan: Kazan Federal University. –Kazan. -2011. -P.98-101.
- A8. Ivachev, A.N. Paramagnetic Resonance of  $Gd^{3+}-F^-$  centers in single crystals  $Pb_5Ge_3O_{11}$  / Vazhenin V.A., Ivachev A.N., Potapov A.P., Artyomov M.Yu. // International Conference “Resonances in Condensed Matter” devoted to centenary of Professor S. A. Altshuler, Kazan. –Kazan. -2011. -P.80.
- A9. Ивачев, А.Н. Парамагнитные центры гадолиния в кристаллах  $RbPb_2Cl_5:Dy$  / Важенин В.А., Потапов А.П., Ивачев А.Н., Артёмов М.Ю. // Материалы XVII Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» Краснодар. –Краснодар. -2011, -С.40-43.
- A10. Ивачев, А.Н. Кроссрелаксационные эффекты в ЭПР  $Gd^{3+}$  в монокристаллах  $Pb_5(Ge_{0.85}Si_{0.15})_3O_{11}$  / Важенин В.А., Потапов А.П., Ивачев А.Н., Артёмов М.Ю. // Материалы XVIII Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 16-22 сентября 2012. – Краснодар. -2012. -С.3-6.

#### СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Iwata, Y. Neutron Diffraction Study of the Structure of Paraelectric Phase of  $Pb_5Ge_3O_{11}$  / Y. Iwata //J. Phys. Soc. Jap. – 1977. –V.43. –P.961-967.
2. Neuuntersuchung des phasendiagramms  $RbCl/PbCl_2$  | [Redetermination of the phase diagram  $RbCl/PbCl_2$ ] / H. Monzel, M. Schramm et al // Anorg. Allg. Chem. -2000. №626. –P.408.

3. Абрагам А. Ядерный магнетизм / Абрагам А. -ИЛ, Москва. -1963. -С.415.
4. Reyher, H.J. Photoactive  $\text{Pb}^{3+}$  host lattice ions in photorefractive  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  investigated by magnetic resonance techniques / H.J. Reyher, M. Pape, N. Hausfeld // J. Phys.: Condens. Matter. -2001.-V.13, №16.-P.3767-3778.
5. Moreno, M. Impurity-ligand distances derived from magnetic resonance and optical parameters / M. Moreno, M.T. Barriuso, J. A. Aramburu. // Appl. Magn. Reson. -1992. –V.3. -P.283.
6. Важенин, В.А. Электрополевой эффект и модели триклинных парамагнитных центров в  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}:\text{Gd}^{3+}$  / В.А. Важенин, Л.И. Левин, К.М. Стариченко // ФТТ.-1981.-Т.23, № 8.-С.2255-2261.
7. Важенин, В.А. Переориентация локальнокомпенсированных центров  $\text{Gd}^{3+}$  в сегнетоэлектрическом германате свинца / В.А. Важенин, К.М. Стариченко // ФТТ.-1986.-Т.28, №6.-С.1916-1918.
8. Важенин, В.А. Дипольные центры  $\text{Gd}^{3+}-\text{O}_i^{2-}$  в германате свинца / В.А. Важенин, К.М. Стариченко // ФТТ.-1987.-Т.29, №8.-С.2530-2531.
9. Альтшулер, С.А. Электронный парамагнитный резонанс / Альтшулер С.А., Козырев Б.М. // Москва, Наука. -1972. С. 121.
10. Структура парамагнитных дефектов во фториде кадмия, легированным иттрием и гадолинием / Важенин В.А., Потапов А.П. и др. // ФТТ. -2006. -Т.48. –С.644.
11. Исследование спектра ЭПР гадолиния в кристаллах германата свинца / Шерстков Ю.А., Черепанов В.И. и др. // Изв. АН СССР сер. физ.-1975.-Т.39,-С.710-713.
12. Levin, L.I. Semiphenomenological theory of the  $\text{Gd}^{3+}$  S-state splitting in low-symmetry crystals / L.I. Levin // Phys. Stat. Sol. (b). -1986. –V.134. –P. 275-280.
13. Локализация и движение ионов галогенов в каналах структуры германата свинца / В.А. Важенин, К.М. Стариченко и др. // ФТТ.-1987.- Т.29, № 2.-С.409-414.
14. Важенин, В.А. Движение примесных ионов галогенов в германате свинца / В.А.Важенин, К.М.Стариченко, А.В. Гурьев // ФТТ.-1988.-Т.30, №5.-С.1443-1447.
15. ЭПР ионов  $\text{Gd}^{3+}$  в твердых растворах на основе сегнетоэлектрического германата свинца / Важенин В.А., Потапов А.П. и др. // ФТТ.-2011.-Т.53, №11.-С.2190-2195.
16. Важенин, В.А. Релаксационное усреднение спектра ЭПР, уширенного разбросом спонтанной поляризации / Важенин В.А., Стариченко К.М. // Письма в ЖЭТФ. -1990. Т.51. –С.406.
17. Важенин, В.А. Кросс-релаксационное усреднение спектра ЭПР в  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}:\text{Gd}^{3+}$  / Важенин В.А., Стариченко К.М. // ФТТ. -1992. -V.34. -С.172.
18. Зеер, Э.П. Новые эффекты в ЯМР поликристаллов / Э.П. Зеер, В.Е. Зобов, О.В. Фалалеев. -Наука, Новосибирск. -1991. -С.28.
19. Галлеев, Р.Т. Особенности формы линии ЭПР димеров, обусловленные спин-решеточной релаксацией / Галлеев Р.Т. // ФТТ. -2011. –Т.53. –С.24.

- 20.Важенин, В.А. Особенности спектра ЭПР вблизи совпадения положений переходов в  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}:\text{Gd}^{3+}$  / Важенин В.А., Стариченко К.М., Горлов А.Д. // ФТТ. -1993. -Т.35. -С.2450.
- 21.Важенин, В.А. Селективное усреднение ЭПР переходов высокоспинового центра вблизи их случайного совпадения / Важенин В.А., Гусева В.Б., Артемов М.Ю. // ФТТ. -2002. –Т.44. –С.1096.
- 22.Crystal structure of  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$  and  $\text{KPb}_2\text{Br}_5$  J. / A.A. Merkulov, L.I. Isaenko et al // Struct. Chem. -2005. –V.46. –P.103.
- 23.Newman, D.J. Interpretation of S state ion E.P.R. spectra / D.J. Newman, W. Urban. // Adv. Phys. -V.24. –P.793.
- 24.Virovec, A.V. Proceedings of the 5th International Conference "Crystals: Growth, Properties, Real Structure" / A.V. Virovec, D.U. Naumov et al // Aleksandrov, Russia: VNIISIMS. -2001. –V.1. –P.83.
- 25.Beijerinck, H.C.W. The paramagnetic resonance spectra of divalent europium and trivalent gadolinium in lead chloride / H.C.W. Beijerinck, B. Willemsen // Physica. -1970. -V.47. –P.515.